

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006218

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-087980  
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 7 9 8 0

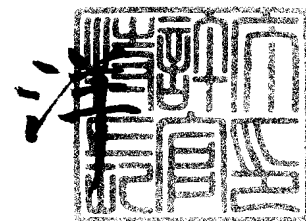
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 8 7 9 8 0  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	FSP-06070
【提出日】	平成16年 3月24日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C08F 8/00
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】	加納 丈嘉
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】	川村 浩一
【特許出願人】	
【識別番号】	000005201
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100079049
【弁理士】	
【氏名又は名称】	中島 淳
【電話番号】	03-3357-5171
【選任した代理人】	
【識別番号】	100084995
【弁理士】	
【氏名又は名称】	加藤 和詳
【電話番号】	03-3357-5171
【選任した代理人】	
【識別番号】	100085279
【弁理士】	
【氏名又は名称】	西元 勝一
【電話番号】	03-3357-5171
【選任した代理人】	
【識別番号】	100099025
【弁理士】	
【氏名又は名称】	福田 浩志
【電話番号】	03-3357-5171
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	006839
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9800120

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させることを特徴とする表面グラフト形成方法。

【請求項 2】

重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに導電性素材を付着させる工程と、を有することを特徴とする導電性膜の形成方法。

【請求項 3】

前記グラフトポリマーに導電性素材を付着させる工程の後に、加熱工程を更に有することを特徴とする請求項 2 に記載の導電性膜の形成方法。

【請求項 4】

重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該ポリイミド基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに金属イオン又は金属塩を付与する工程と、該金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて金属微粒子を析出させる工程と、を有することを特徴とする導電性膜の形成方法。

【請求項 5】

前記金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて金属微粒子を析出させる工程の後に、加熱工程を更に有することを特徴とする請求項 4 に記載の導電性膜の形成方法。

【請求項 6】

重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ無電解メッキ触媒又はその前駆体と相互作用する官能基を有するグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに無電解メッキ触媒又はその前駆体を付与する工程と、無電解メッキを行う工程と、を有することを特徴とする導電性膜の形成方法。

【請求項 7】

重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材と、該基材表面に直接結合したグラフトポリマーと、を有してなることを特徴とする表面グラフト材料。

【請求項 8】

重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材と、該基材表面に直接結合したグラフトポリマーと、該グラフトポリマーに付着した導電性素材と、を有してなることを特徴とする導電性材料。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面グラフト形成方法、導電性膜の形成方法、表面グラフト材料、及び導電性材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面グラフト形成方法、導電性膜の形成方法、表面グラフト材料、及び導電性材料に関する。より詳細には、ポリイミド基材の表面改質に有用なグラフトフトポリマーを、簡便な工程により生成可能な表面グラフト形成方法、及び、ポリイミド基材表面に、耐熱性が高く且つ基材表面との密着性及び耐久性に優れた導電性膜を、簡便な工程により形成しうる導電性膜の形成方法、並びに、これらの方法により得られた表面グラフト材料及び導電性材料に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドは、熱安定性が極めて高い高分子化合物であり、耐熱性を要求される種々の材料に適用されている。特に、回路基板等には、はんだ耐性として通常250℃程度の耐熱性が求められ、ポリイミド基板が一般的に使用されている。

【0003】

ポリイミド基板を用いた回路基板形成手法の代表的なものとしては、ポリイミド基板の1面に接着剤付きの銅箔を貼着させ、この銅箔を選択エッチングして所定パターンの配線を形成する手法がある。しかしながら、このような手法では、銅と基板とを接着させる接着剤の耐熱性が低いために、回路基板としての耐熱性が低くなるという問題点があり、接着剤を用いない銅基板が求められていた。

【0004】

そこで近年、ポリイミド基板にスパッタにより金属層を形成し、その後にメッキを行うことにより、ポリイミド基板に銅層を形成するといった、接着剤を用いない銅基板作製手法が開発された（特許文献1参照）。しかしながら、この手法では接着剤を用いていないため、基板と銅との密着性が悪いという問題点があった。この問題を解決するため、ポリイミド基板にプラズマ処理を行い、ポリイミド基板表面に重合開始基を導入し、その重合開始基からモノマーを重合させて、ポリイミド基板表面に表面グラフトポリマーを導入することにより表面処理を行うことで、ポリイミド基板と銅層との密着性改良する方法が提案されている（非特許文献1及び2参照）。しかし、この手法では、プラズマ処理という大掛かりな処理が必要なため、より簡便な手法が求められていた。

【0005】

以上のように、耐熱性に優れたポリイミド基材に対して、導電性付与等の表面改質を簡便になしうる手法が望まれているが、未だ提供されていないのが現状である。

【特許文献1】 特開2002-93965号公報

【非特許文献1】 En Tang Kang, Yan Zhang, "Advanced Materials", 20, p1481-p1494

【非特許文献2】 N. Inagaki, S. Tasaka, M. Masumoto, "Macromolecules", 29, p1642-p1648

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来の技術の欠点を考慮してなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

本発明の第1の目的は、ポリイミド基材の表面改質に有用なグラフトフトポリマーを、簡便な工程により生成可能な表面グラフト形成方法、及び該表面グラフト形成方法により得られた表面グラフト材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、ポリイミド基材表面に、耐熱性が高く且つ基材表面との密着性及び耐久性に優れた導電性膜を、簡便な工程により形成しうる導電性膜の形成方法、及び

該導電性膜の形成方法により得られた導電性材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、基材として、重合開始部位がその骨格中に導入されたポリイミドを用いることで、プラズマのような強力な活性光線を用いることなく、ＵＶ光などによるエネルギー付与により、簡単にポリイミド基材表面に活性点を発生させること（ラジカルを発生させること）ができ、この活性点を起点として基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させることで、ポリイミド基材表面を簡便に改質しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００８】

即ち、本発明の表面グラフト形成方法は、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させることを特徴とする。

【０００９】

また、本発明の導電性膜の形成方法は、以下の第１乃至第３の態様を含む。

即ち、本発明の導電性膜の形成方法の第１の態様は、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに導電性素材を付着させる工程と、を有することを特徴とする。

本態様においては、上記グラフトポリマーに導電性素材を付着させる工程の後に、加熱工程を更に有することが好ましい。

【００１０】

本発明の導電性膜の形成方法の第２の態様は、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該ポリイミド基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに金属イオン又は金属塩を付与する工程と、該金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて金属微粒子を析出させる工程と、を有することを特徴とする。

本態様においては、上記金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて金属微粒子を析出させる工程の後に、加熱工程を更に有することが好ましい。

【００１１】

本発明の導電性膜の形成方法の第３の態様は、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ無電解メッキ触媒又はその前駆体と相互作用する官能基を有するグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに無電解メッキ触媒又はその前駆体を付与する工程と、無電解メッキを行う工程と、を有することを特徴とする。

【００１２】

また、本発明の表面グラフト材料は、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材と、該基材表面に直接結合したグラフトポリマーと、を有してなることを特徴とする。

【００１３】

さらに、本発明の導電性材料は、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材と、該基材表面に直接結合したグラフトポリマーと、該グラフトポリマーに付着した導電性素材と、を有してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【００１４】

本発明によれば、ポリイミド基材の表面改質に有用なグラフトポリマーを、簡便な

工程により生成可能な表面グラフト形成方法、及び該表面グラフト形成方法により得られた表面グラフト材料を提供することができる。

また、本発明によれば、ポリイミド基材表面に、耐熱性が高く且つ基材表面との密着性及び耐久性に優れた導電性膜を、簡便な工程により形成しうる導電性膜の形成方法、及び該導電性膜の形成方法により得られた導電性材料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 1. 表面グラフト形成方法

本発明の表面グラフト形成方法は、表面グラフト形成方法は、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させることを特徴とする。

以下、本発明の表面グラフト形成方法における各構成要素について詳細に説明する。

【0016】

【重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材の作製】

本発明に係る基材は、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材（以下、単に「ポリイミド基材」と称する場合がある。）である。

ここで、重合開始部位とは、UV光などによるエネルギー付与により活性化されて構造中に活性点（ラジカル種）を発生しうる部位を意味する。活性点を発生させる態様には、重合開始部位に直接活性点を発生させる態様や、重合開始部位近傍の水素の引き抜きにより、重合開始部位及びその近傍に活性点の発生を引き起こす態様、などが含まれる。本発明に係る基材として用いられるポリイミドは、重合開始部位をその骨格中に含むポリイミド（以下、適宜「特定ポリイミド」と称する。）であり、このような部位を有することにより、基材表面に後述するグラフトポリマーを簡便に生成させることができるものである。

【0017】

また、本発明において、特定ポリイミド中に含まれる重合開始部位は、耐熱性、生産のし易さの観点から、ポリイミドの主鎖骨格中に含まれることが最も好ましい態様である。

【0018】

本発明に係る特定ポリイミドを含む基材は、次の<1>～<3>をこの順に行うことにより作製することができる。

<1>ポリイミド前駆体の作製

<2>ポリイミド前駆体の成形

<3>加熱処理によるポリイミド前駆体のポリイミド構造へ変化

以下、上記<1>～<3>について説明する。

【0019】

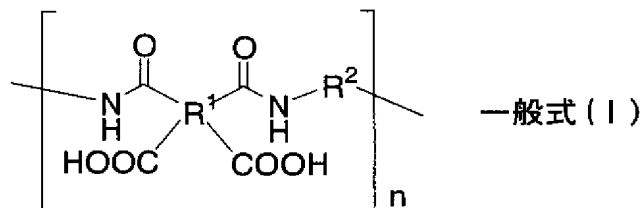
<1>ポリイミド前駆体の作製

〔ポリイミド前駆体化合物の説明〕

本発明における特定ポリイミドの作製に用いられるポリイミド前駆体化合物としては、下記一般式（I）で表される化合物が用いられる。

【0020】

【化1】



【0021】

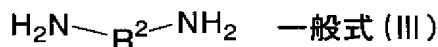
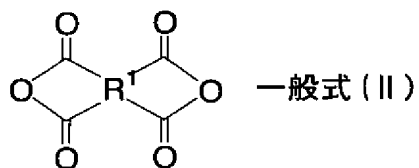
一般式 (I) 中、 $R^1$  は 4 価の有機基を表し、 $R^2$  は 2 価の有機基を表し、 $n$  は 1 以上の整数を表す。 $R^1$  及び  $R^2$  の少なくとも一方は、重合開始能を有する構造を含む基である。この重合開始能を有する構造部分が、本発明に係るポリイミドにおける重合開始部位である。また、重合開始能を有する構造としては、光重合開始能を有する構造であることが好ましい。

【0022】

一般式 (I) で表される化合物は、下記一般式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式 (III) で表されるジアミン化合物と、を有機溶媒中で反応させることで得ることができる。また、他の成分として 2 価のアルコール類を添加してもよい。

【0023】

【化2】



【0024】

上記一般式 (II) (III) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、前記一般式 (I) における  $R^1$  及び  $R^2$  との同義である。

【0025】

(一般式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物)

一般式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、 $R^1$  が、炭素数が 2 ～ 27 の脂肪族基、炭素数 4 ～ 10 の環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、又は、重合開始能を有する構造を含む基から選択される化合物であるか、或いは、 $R^1$  が、芳香族基が直接連結された非縮合多環式芳香族基、又は芳香族基が架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基である化合物が好ましい。これらの中でも、 $R^1$  が、重合開始能を有する構造を含む基であることが特に好ましい。

また、一般式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物は、1 種単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

【0026】

一般式 (II) における  $R^1$  が、炭素数が 2 ～ 27 の脂肪族基、炭素数 4 ～ 10 の環式脂肪族基、単環式芳香族基、又は縮合多環式芳香族基から選択された基である場合、ポリイミドの耐熱性の観点からは、単環式芳香族基又は縮合多環式芳香族基であることが好ましい。

【0027】

$R^1$  が、炭素数が 2 ～ 27 の脂肪族基、炭素数 4 ～ 10 の環式脂肪族基、単環式芳香族基、又は縮合多環式芳香族基より選択された基である場合、一般式 (II) で表されるテト



ラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば、ピロメリット酸無水物、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシナフタレン無水物、1, 4, 5, 8-テトラカルボキシナフタレン無水物、1, 2, 5, 6-テトラカルボキシナフタレン無水物、p-ターフェニル-3, 4, 3", 4"-テトラカルボン酸無水物、m-ターフェニル-3, 4, 3", 4"-テトラカルボン酸無水物、ビシクロ(2, 2, 2)オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

#### 【0028】

R<sup>1</sup>が、芳香族基が直接連結された非縮合多環式芳香族基、又は架橋部位を介して相互に連結された非縮合多環式芳香族基を表す場合、一般式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

#### 【0029】

R<sup>1</sup>で表される重合開始能を有する構造を含む基を構成する、重合開始能を有する構造としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) 活性エステル化合物、(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(k) ピリジウム類化合物等が挙げられる。

#### 【0030】

R<sup>1</sup>が重合開始能を有する構造を含む基である場合、一般式(II)中に2つ存在するカルボン酸無水和物構造とR<sup>1</sup>との結合態様としては、カルボン酸無水和物構造が、上記重合開始能を有する構造中のいかなる場所に結合している態様であってもよく、また、連結基を介して結合していてもよい。

#### 【0031】

重合開始能を有する構造の中でも、ポリイミドの耐熱性の観点からは、(a) 芳香族ケトン類が特に好ましい。

以下に(a) 芳香族ケトン類の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0032】

##### (a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(a) 芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek(1993), p 77-117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

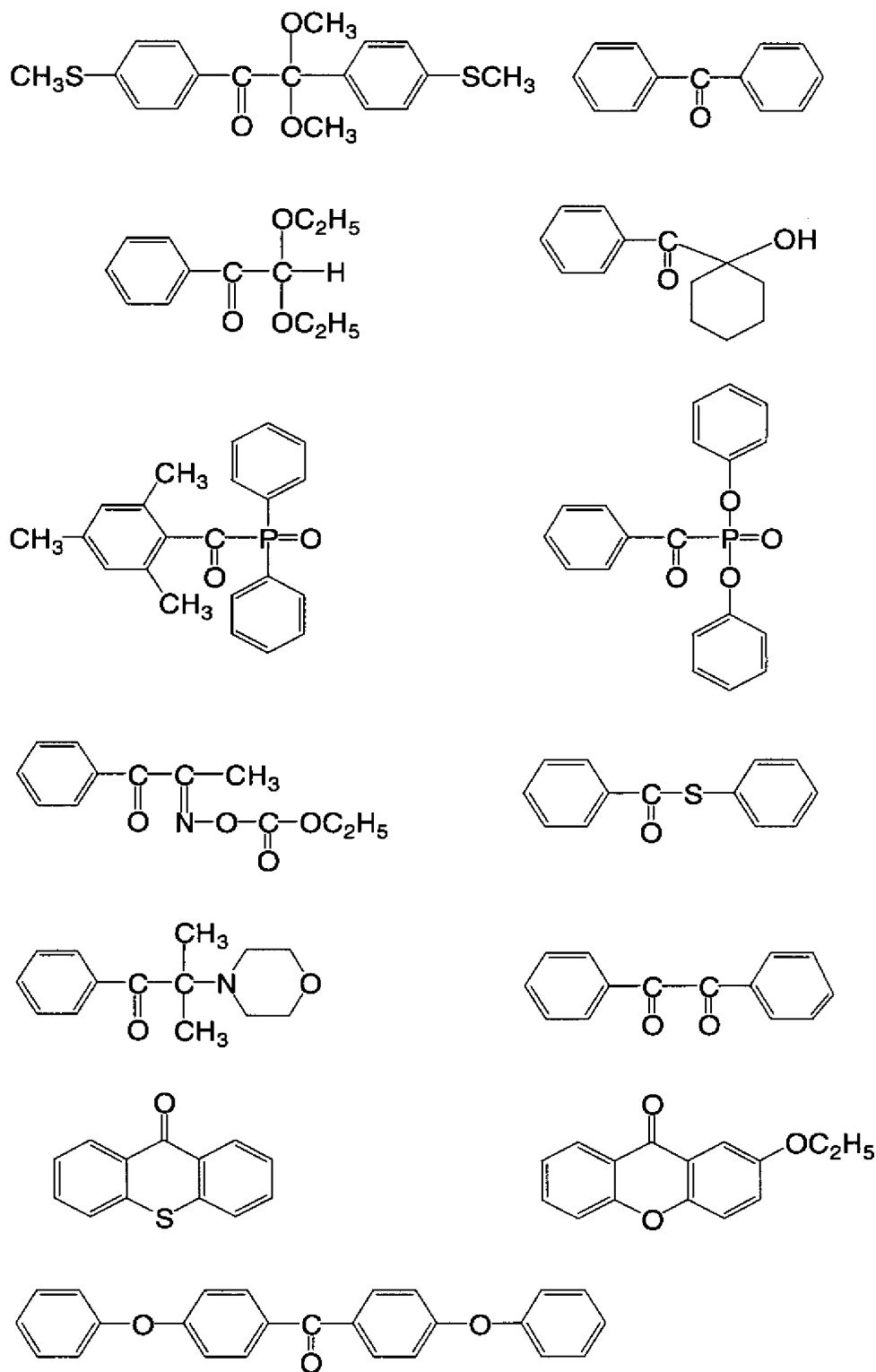
#### 【0033】

##### (a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい（a）芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek（1993），p 77－117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0034】

【化3】



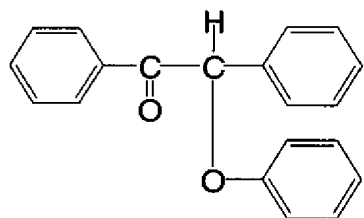
【 0 0 3 5 】

中でも、特に好ましい（a）芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 4 7－6 4 1 6 号公報に記載の  $\alpha$ －チオベンゾフェノン化合物、特公昭 4 7－3 9 8 1 号公報に記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

【化 4】

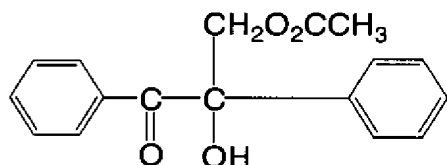


【 0 0 3 7 】

特公昭 4 7－2 2 3 2 6 号公報に記載の  $\alpha$ －置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

【化 5】

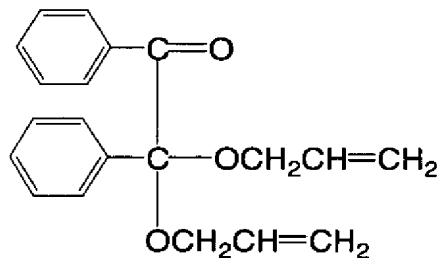


【 0 0 3 9 】

特公昭 4 7－2 3 6 6 4 号公報に記載のベンゾイン誘導体、特開昭 5 7－3 0 7 0 4 号公報に記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 6 0－2 6 4 8 3 号公報に記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

【化 6】

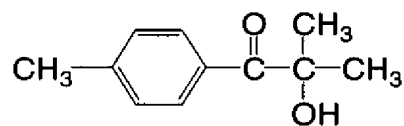


【 0 0 4 1 】

特公昭 6 0－2 6 4 0 3 号公報、特開昭 6 2－8 1 3 4 5 号公報に記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

【化 7】

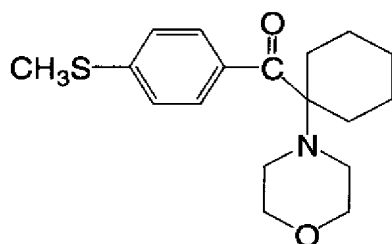
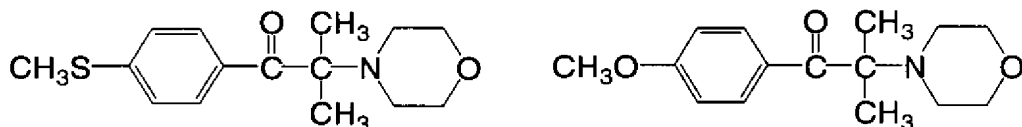


【0043】

特公平1-34242号公報、米国特許第4318791号明細書、ヨーロッパ特許0284561A1号明細書に記載の $\alpha$ -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0044】

【化 8】

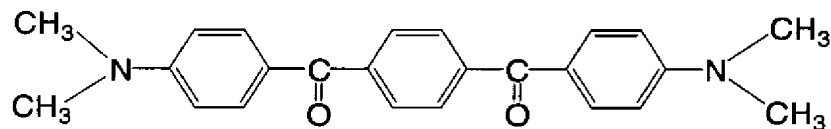


【0045】

特開平2-211452号公報に記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0046】

【化 9】

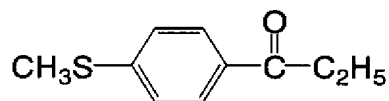


【0047】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0048】

【化 10】

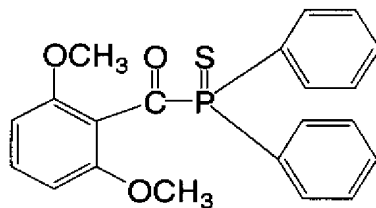
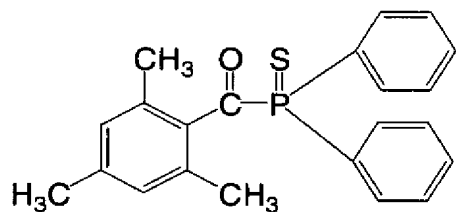


【 0 0 4 9 】

特公平 2－9 5 9 7 公報に記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 1 】

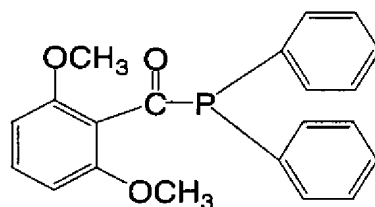
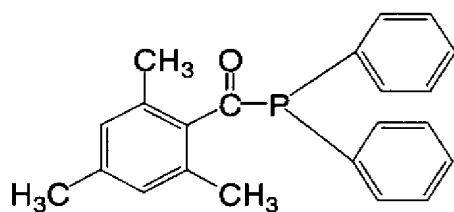


【 0 0 5 1 】

特公平 2－9 5 9 6 公報に記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

【 化 1 2 】



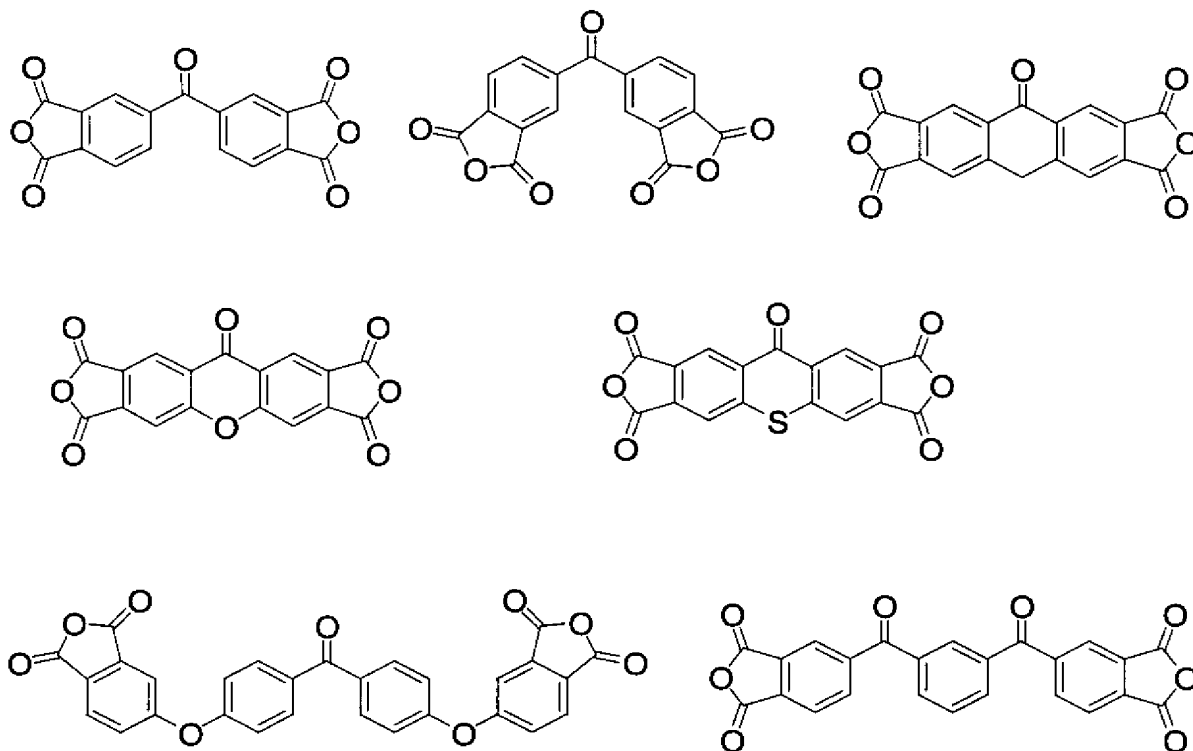
【 0 0 5 3 】

また、特公昭 6 3－6 1 9 5 0 公報に記載のチオキサントン類、特公昭 5 9－4 2 8 6 4 公報に記載のクマリン類等を挙げることできる。

【 0 0 5 4 】

一般式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物として、特に好ましい態様である、 $R^1$  が重合開始基であるものについて、具体例を下に示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】



## 【0056】

(一般式(III)で表されるジアミン化合物)

一般式(III)で表されるジアミン化合物としては、 $R^2$ が、芳香族基、脂肪族基、架橋員により相互に連結された芳香族基、重合開始能を有する構造を含む基などから選ばれるジアミン化合物をいずれも使用することができる。これらの中でも、 $R^2$ としては、重合開始能を有する構造を含む基を有するジアミン化合物であることが特に好ましい。

また、一般式(III)で表されるジアミン化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

## 【0057】

一般式(III)で表されるジアミン化合物として、具体的には、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ベンジジン、4、4'-ジアミノターフェニル、4、4'-ジアミノクォーターフェニル、4、4'-ジアミノジフェニルエーテル、4、4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、2、2-ビス(*p*-アミノフェニル)プロパン、2、2-ビス(*p*-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、1、5-ジアミノナフタレン、2、6-ジアミノナフタレン、3、3'-ジメチルベンジジン、3、3'-ジメトキシベンジジン、3、3'-ジメチルー4、4'-ジアミノジフェニルエーテル、3、3'-ジメチルー4、4'-ジアミノジフェニルメタン、1、4-ビス(*p*-アミノフェノキシ)ベンゼン、4、4'-ビス(*p*-アミノフェノキシ)ビフェニル、2、2-ビス{4-(*p*-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、2、3、5、6-テトラアミノ-*p*-フェニレンジアミンなどが挙げられる。

## 【0058】

$R^2$ で表される重合開始能を有する構造を含む基を構成する、重合開始能を有する構造としては、前記一般式(II)における $R^1$ と同様に、(a)芳香族ケトン類、(b)オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f)ケトオキシムエステル化合物、(g)ボレート化合物、(h)アジニウム化合物、(i)活性エステル化合物、(j)炭素ハロゲン結合を有する化合物、(

k) ピリジウム類化合物等が挙げられる。

【0059】

$R^2$ が重合開始能を有する構造を含む基である場合、一般式(III)中において2つ存在するアミノ基と $R^2$ との結合態様としては、アミノ基が上記重合開始能を有する構造中のいかなる場所に結合している態様であってもよく、また、連結基を介して結合していてもよい。

【0060】

重合開始能を有する構造の中でも、ポリイミドの耐熱性の観点からは、(a)芳香族ケトン類であることが特に好ましい。

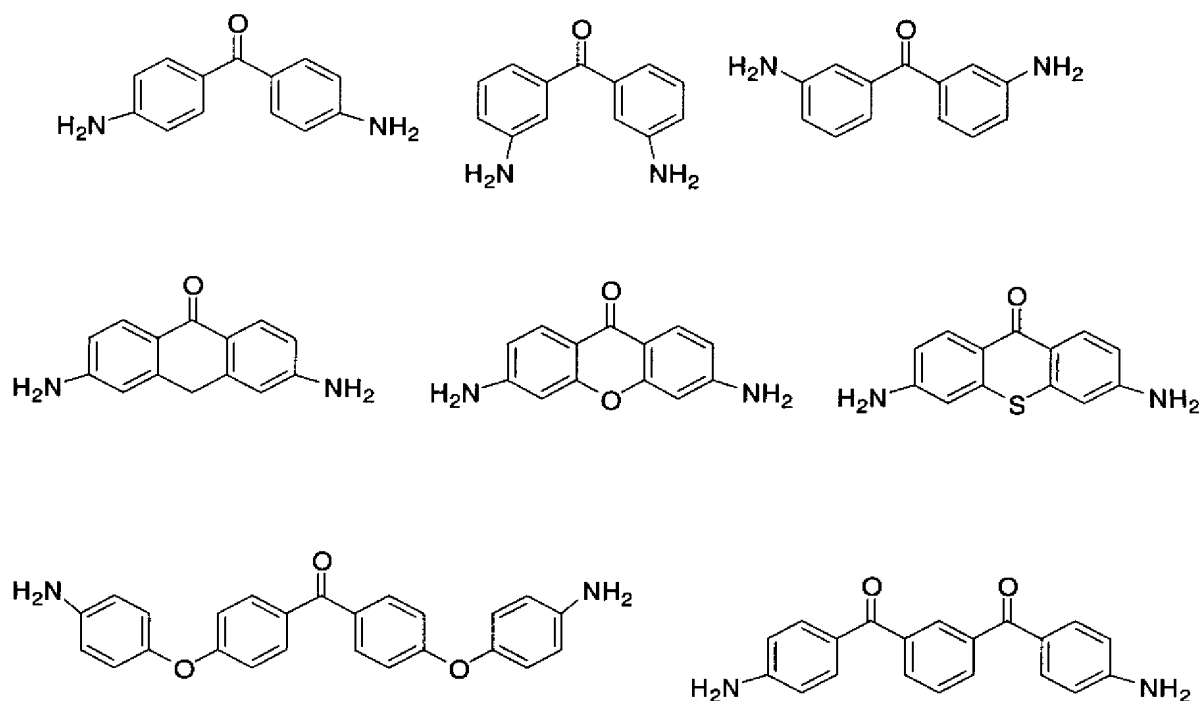
(a)芳香族ケトン類の具体例としては、前記一般式(II)において列挙した具体例と同様の例を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0061】

一般式(III)で表されるジアミン化合物として、特に好ましい態様である、 $R^2$ が重合開始能を有する構造を含む基であるものについて、具体例を下に示すが、これらに限定されるものでない。

【0062】

【化14】



【0063】

(一般式(I)で表される化合物の合成方法)

ポリイミド前駆体化合物である、一般式(I)で表される化合物の合成は、一般式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物、一般式(III)で表されるジアミン化合物、及び、所望により、ジアルコール化合物を用いて合成される。

具体的には、例えば、まず、一般式(III)で表されるジアミン化合物を、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリン、ヘキサメチルホスホルアミドなどの非プロトン性極性溶媒に溶解させ、次に一般式(II)で表されるカルボン酸二無水物を添加し、用いられる原料に応じて、氷冷下若しくは室温又は40～80℃の反応温度を選択して加熱することにより行うことができる。

【0064】

## ー溶媒ー

ここで使用する溶媒としては、全成分の溶解性などを考慮して適宜選択すればよいが、なかでも下記溶剤が好適なものとして挙げられる。

例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、イソプロパノール、エチレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が挙げられ、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

### 【0065】

これらの中でも、特に好ましい溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、キシレン、メシチレン、ジイソプロピルベンゼンを挙げることができる。

### 【0066】

一般式（I）で表されるポリイミド前駆体化合物の重量平均分子量は、通常1000～10000000、好ましくは1000～1000000程度である。さらに好ましくは、2000～1000000程度である。

### 【0067】

また、一般式（I）で表されるポリイミド前駆体中、 $R^1$ 及び／又は $R^2$ として含まれる重合開始能を有する構造を含む基の含有量としては、基材表面にて行われるグラフト重合反応の観点から、10モル％～90モル％が好ましく、20モル％～90モル％がより好ましい。

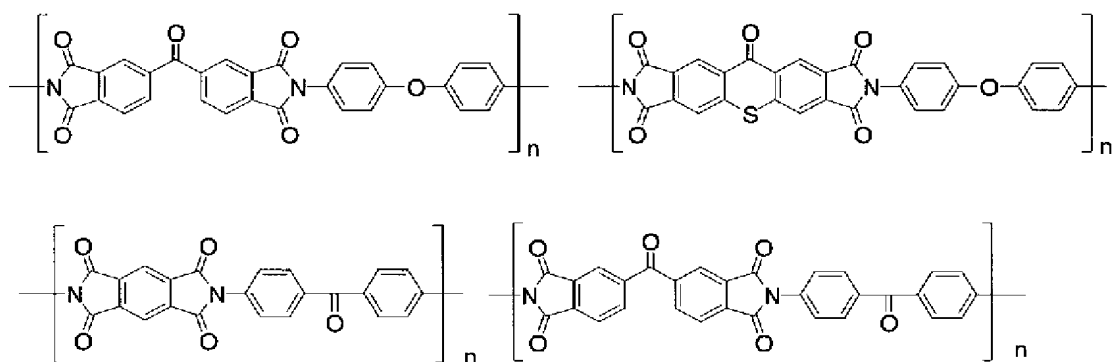
### 【0068】

以下に、ポリイミド前駆体である、一般式（I）で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

### 【0069】

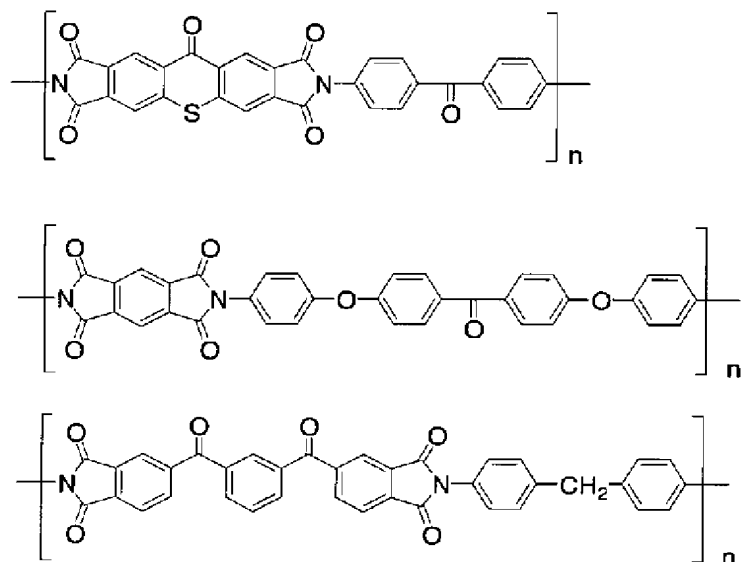


【化 1 5】



【 0 0 7 0】

【化 1 6】



【 0 0 7 1】

< 2 > ポリイミド前駆体の成形

上記< 1 >に次いで、ポリイミド前駆体の成形が行われる。用いられるポリイミド前駆体としては、上記< 1 >で得られた一般式(1)で表される化合物のみを用いてもよいし、他の構造のポリイミド前駆体(重合開始能を有する基を含まない化合物)を併用してもよい。

複数種のポリイミド前駆体がいられる場合、全ポリイミド前駆体中における一般式(1)で表される化合物と、他のポリイミド前駆体との含有比としては、一般式(1)で表される化合物が50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。

【 0 0 7 2】

成形体の形状については、特に限定されないが、製造適性の点からは、フィルム状、板状であることが好ましい。

【 0 0 7 3】

(成形方法)

成形方法としては、いかなる手法も適用でき、2軸延伸フィルム成形、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、反応成形、FRP成形、熱成形、ロールシート成形、カレンダー成形、積層成形、回転成形が適用できる。また、ガラス基板等に塗布、乾燥してフィルム状に成形することもできる。

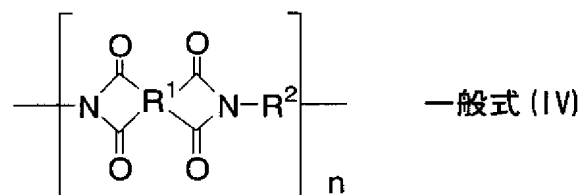
【0074】

<3>加熱処理によるポリイミド前駆体のポリイミド構造へ変化

上記<2>により成形されたポリイミド前駆体の成形体に対して、加熱処理が行われる。加熱処理は、100℃～450℃で、1分～1時間加熱することにより行われ、これにより、前記一般式(I)で表される化合物(ポリイミド前駆体)は、下記一般式(IV)で表されるポリイミドに構造が変化する。このようにして、本発明に係る重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材が得られる。

【0075】

【化17】



【0076】

一般式(IV)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、nは、一般式(I)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、nと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0077】

【ポリイミド基材の表面グラフト化】

本発明の表面グラフト形成方法においては、以上のようにして得られたポリイミド基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させる(表面グラフト重合)。

【0078】

〔表面グラフト重合〕

本発明の表面グラフト形成方法において、ポリイミド基材表面に生成されるグラフトポリマー(表面グラフトポリマー)は、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて作製される。

グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に重合させ、グラフト(接ぎ木)重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。

【0079】

本発明では、上記で説明した重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、重合性基及び極性基を有する化合物を接触させ、エネルギーを付与することで、該基材上に活性点を発生させ、この活性点と該化合物の重合性基と基材とが反応し、表面グラフト重合反応が引き起こされる。

この接触は、基材を、該重合性基及び極性基を有する化合物を含有する液状の組成物中に浸漬することで行ってもよいが、取り扱い性や製造効率の観点からは、後述するように、該重合性基及び極性基を有する化合物を含有する組成物を主成分とする層を基板表面に、塗布法により形成することが好ましい。

【0080】

(重合性基及び極性基を有する化合物)

本発明に用いられる重合性基及び極性基を有する化合物とは、後述の極性基を有するモ

ノマー、又は該極性性基を有するモノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られるホモポリマー、コポリマーに、重合性基として、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基（重合性基）を導入したポリマーを指し、このポリマーは、少なくとも末端又は側鎖に重合性基を有するものである。

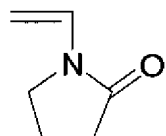
#### 【0081】

##### ＜モノマーの例＞

使用できるモノマーとしては、（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸塩、等が使用できる。具体的には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン（下記構造）、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニル安息香酸、等のカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基、ホスフィン基、イミダゾール基、ピリジン基、若しくはそれらの塩、及びエーテル基などの官能基を有するモノマーが使用できる。

#### 【0082】

##### 【化18】



#### 【0083】

##### ＜重合性基及び極性基を有するポリマー＞

重合性基及び極性基を有するポリマーは以下のように合成できる。

合成方法としては、i) 極性基を有するモノマーと重合性基を有するモノマーとを共重合する方法、ii) 極性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、iii) 極性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させる方法が挙げられる。好ましいのは、合成適性の観点から、iii) 極性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させ、重合性基を導入する方法、及び、ii) 極性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法である。

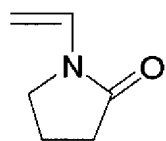
#### 【0084】

上記iii)の方法において、重合性基及び極性基を有するポリマーの合成に用いられる、極性基を有するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン（下記構造）等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基、若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基、ホスフ

イン基、イミダゾール基、ピリジン基、若しくはそれらの塩、及びエーテル基などの官能基を有するモノマーが挙げられる。

【0085】

【化19】



【0086】

また、上記極性基を有するモノマーと共重合する重合性基を有するモノマーとしては、アリル（メタ）アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

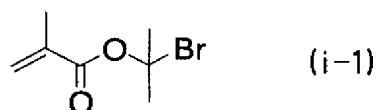
極性基を有するポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基及びエポキシ基などの官能基との反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる重合性基を有するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートなどがある。

【0087】

次に、ii) 極性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法について詳しく述べる。本合成手法に関しては、特開2003-335814号公報に記載の手法を用いることができる。二重結合前駆体を有するモノマーとしては、特開2003-335814記載の化合物（i-1～i-60）が使用する事ができ、この中でも特に下記（i-1）が好ましい。

【0088】

【化20】



【0089】

一脱離反応に用いられる塩基—

ii)の方法において、塩基などの処理により二重結合を導入する際に使用される塩基としては、アルカリ金属類の、水素化物、水酸化物又は炭酸塩、有機アミン化合物、金属アルコキシド化合物が好ましい例として挙げられる。

アルカリ金属類の水素化物、水酸化物又は炭酸塩の好ましい例としては、水素化ナトリウム、水素化カルシウム、水素化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。

【0090】

有機アミン化合物の好ましい例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N，N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-エチルジシクロヘキシルアミン、ピロリジン、1-メチルピロリジン、2，5-ジメチルピロリジン、ピペリジン、1-メチルピペリジン、2，2，6，6-テトラメチルピペリジン、ピペラジン、1，4-ジメチルピペラジン、キヌクリジン、1，4-ジアザビシクロ〔2，2，2〕-オクタン、

ヘキサメチレンテトラミン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピリジン、ピコリン、4-ジメチルアミノピリジン、ルチジン、1、8-ジアザビシクロ〔5，4，0〕-7-ウンデセン（DBU）、N，N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）、ジイソプロピルエチルアミン、Schiff塩基などが挙げられる。

#### 【0091】

金属アルコキシド化合物の好ましい例としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムトートキシドなどが挙げられる。これらの塩基は、1種あるいは2種以上の混合であってもよい。

使用される塩基の量は、化合物中の特定官能基の量に対して、当量以下であってもよく、また当量以上であってもよい。

脱離反応における、温度条件は、室温、冷却、過熱いずれの条件であってもよい。好ましい温度条件としては、-20～100℃の範囲である。

#### 【0092】

重合性基及び極性基を有する化合物の例としては、マクロモノマーも使用することができる。

この場合に用いられるマクロモノマーの製造方法としては、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」（編集者 山下雄也）の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。用い得るマクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスチレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、（メタ）アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本態様に用いられるマクロモノマーとして有用に使用することができる。

#### 【0093】

これらのマクロモノマーにおいて、有用な重量平均分子量としては、250～10万の範囲で、特に好ましい範囲は400～3万である。

#### 【0094】

このような重合性基及び極性基を有する化合物を含有する組成物に使用する溶剤は、主成分である重合性基及び極性基を有する化合物や親水性モノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加してもよい。

使用できる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールモノメチルエーテルの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤、ホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

#### 【0095】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、n-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

#### 【0096】

基材表面に組成物を液状のまま接触させてグラフトポリマー生成を行う場合には、任意に行うことができるが、塗布法に基材表面に組成物を適用する場合の塗布量としては、十分な塗布膜を得る観点からは、固形分換算で $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、特に $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

#### 【0097】

##### ーエネルギー付与ー

ポリイミド基材表面に存在する重合開始部位に活性点を発生させるためのエネルギー付与方法としては、例えば、加熱や露光等の輻射線照射を用いることができる。例えば、UVランプ、可視光線などによる光照射、ホットプレートなどでの加熱等が可能である。

光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、等がある。また、g線、i線、Deep-UV光も使用される。

エネルギー付与に要する時間としては、目的とするグラフトポリマーの生成量及び光源により異なるが、通常、10秒～5時間の間である。

#### 【0098】

以上のようにして、ポリイミド基材表面にグラフトポリマーを生成させることができる。

本発明の表面グラフト形成方法より、表面グラフトされた基材表面には、該表面に存在するグラフトポリマーが有する極性基と相互作用する材料（例えば、導電性素材、機能性微粒子、色素、顔料、等）を付着等させることにより、種々の機能を発揮する材料を作製することができる。従って、本発明の表面グラフト形成方法が応用される範囲は広い。特に、耐熱性が要求される材料の作製に好適に用いることができる。

特に、本発明の表面グラフト形成方法は、後述する本発明の導電性膜の形成方法に、特に好適に適用される。

#### 【0099】

##### 2. 表面グラフト材料

本発明の表面グラフト材料は、上記本発明の表面グラフト形成方法を用いて作製されたものであり、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材と、該基材表面に直接結合したグラフトポリマーと、を有してなることを特徴とする。

本発明の表面グラフト材料は、耐熱性に優れたポリイミド基材表面が、表面グラフトにより改質されているため、グラフトポリマーが有する極性基と相互作用する材料を、当該表面に付着等させることにより、耐熱性を要求される材料に種々の他の機能を発揮させることが可能となる。本発明の表面グラフト材料は、後述する本発明の導電性材料として適用されることが、特に好ましい。

#### 【0100】

##### 3. 導電性膜の形成方法

次に、本発明の導電性膜の形成方法について説明する。

本発明の導電性膜の形成方法は、上記本発明の表面グラフト形成方法を、導電性膜の形成方法に適用したものであり、下記(1)乃至(3)の態様を含む。

#### 【0101】

(1) 重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させる工程（以下、適宜「表面グラフト工程」と称する。）と、該グラフトポリマーに導電性素材を付着させる工程（以下、適宜「導電性素材付着工程」と称する。）と、を有する態様（第1の態様）。

#### 【0102】

(2) 重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該ポリイミド基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させる工程（以下、適宜「表面グラ

フト工程」と称する。)と、該グラフトポリマーに金属イオン又は金属塩を付与する工程(以下、適宜「金属イオン等付与工程」と称する。)と、該金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて金属微粒子を析出させる工程(以下、適宜「金属微粒子析出工程」と称する。)と、を有する態様(第2の態様)。

#### 【0103】

(3)重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ無電解メッキ触媒又はその前駆体と相互作用する官能基を有するグラフトポリマーを生成させる工程(以下、適宜「表面グラフト工程」と称する。)と、該グラフトポリマーに無電解メッキ触媒又はその前駆体を付与する工程(以下、適宜「無電解メッキ触媒等付与工程」と称する。)と、無電解メッキを行う工程(以下、適宜「無電解メッキ工程」と称する。)と、を有する態様(第3の態様)。

#### 【0104】

以下、上記(1)乃至(3)の態様について順次説明する。

#### 3-1. 第1の態様の導電性膜の形成方法

本態様は、前記表面グラフト工程と、前記導電性素材付着工程と、を有することを特徴とする。また、本態様においては、前記導電性素材付着工程の後に、加熱工程を更に行うことが好ましい。

本態様によれば、ポリイミド基材表面に、耐熱性が高く且つ基材表面との密着性及び耐久性に優れた導電性膜(導電性材料付着膜)を形成することができる。本態様におけるメカニズムは明確ではないが、以下のように推測される。

即ち、本態様におけるポリイミド基材表面には、極性基を有するグラフトポリマーが直接化学結合しているグラフト構造(グラフトポリマー)が形成されている。本態様においては、このような基材表面に強固に結合したグラフトポリマーに導電性素材を付着させ導電性膜を形成するため、磨耗などの機械的な操作が加えられた場合であっても、導電性膜がグラフトポリマーごと基材から剥離してしまうことがなく、基材と導電性膜との密着性を向上させることができるものと考えられる。さらに、基材としてポリイミド基材を使用しているため、耐熱性の高い導電性膜の形成も可能になったものと推測される。

また、本態様においては、導電性素材付着工程後に、加熱工程を実施することで、更なる導電性の向上を図ることができる。これは、加熱により導電性素材同士の融着がおり、導電性素材間の密着性が向上するとともに、導電性素材間の空隙が減少するためと推測される。

以下、本態様の各工程について詳細に説明する。

#### 【0105】

##### 【表面グラフト工程】

本態様における表面グラフト工程は、前述した本発明の表面グラフト形成方法に相当する工程である。表面グラフト形成方法の説明における内容が、本工程にも同様に適用される。

#### 【0106】

##### 【導電性素材付着工程】

本工程では、上記表面グラフト工程により生成されたグラフトポリマーに導電性素材を付着させる。

#### 【0107】

##### 〔導電性素材〕

導電性素材としては、本発明に係るグラフトポリマーが有する極性基に付着し得るものであればよいが、中でも、導電性微粒子が好ましく用いることができる。

本態様に用い得る導電性微粒子としては、導電性を有するものであれば特に制限はなく、公知の導電性材料からなる微粒子を任意に選択して用いることができる。例えば、Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Crなどの金属微粒子、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_2$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ -Z

n Oなどの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、MgInO、CaGaOなどのスピネル形化合物微粒子、TiN、ZrN、HfNなどの導電性窒化物微粒子、LaBなどの導電性ホウ化物微粒子、また、有機材料としては導電性高分子微粒子などが好適なものとして挙げられる。なお、これらの粒子には、分散剤として有機成分が付着していてもよい。

#### 【0108】

(極性基の種類と導電性微粒子との関係)

上記表面グラフト工程により生成したグラフトポリマーが、カルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性を有する場合は、グラフトポリマー生成部分が負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する(カチオン性の)導電性微粒子を付着させることで導電性膜が形成される。

#### 【0109】

このようなカチオン性の導電性微粒子としては、正電荷を有する金属(酸化物)微粒子などが挙げられる。表面に高密度で正荷電を有する微粒子は、例えば、米澤徹らの方法、即ち、T. Yonezawa, Chemistry Letters., 1999 page 1061, T. Yonezawa, Langumuir 2000, vol 16, 5218、及び、米澤徹, Polymer preprints, Japan vol. 49. 2911 (2000)に記載された方法にて作製することができる。米澤らは金属-硫黄結合を利用し、正荷電を有する官能基で高密度に化学修飾された金属粒子表面が形成できることを示している。

#### 【0110】

一方、生成したグラフトポリマーが、特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性基を有する場合は、グラフトポリマー生成部分が正の電荷を有するようになり、ここに負の電荷を有する導電性微粒子を付着させることで導電性膜が形成される。負に帯電した金属粒子としてはクエン酸還元で得られた金若しくは銀粒子を挙げることができる。

#### 【0111】

導電性微粒子の粒径は、導電性能、加熱融着能及び導電性領域の強度の観点から、0.1nmから1000nmの範囲であることが好ましく、1nmから100nmの範囲であることが更に好ましい。

#### 【0112】

上記の如き導電性微粒子は、グラフトポリマーが有する極性基(親水性基)に付着得る最大量結合されることが耐久性の点で好ましい。また、導電性確保の観点からは、分散液の分散濃度は、0.001~20質量%程度が好ましい。

#### 【0113】

導電性微粒子を親水性基に付着させる方法としては、表面に荷電を有する導電性微粒子を溶解又は分散させた液を、グラフトポリマーが生成された面に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に、グラフトポリマーが生成された基材を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の導電性微粒子を供給し、親水性基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、溶液又は分散液とパターン形成材料表面との接触時間は、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることが更に好ましい。

#### 【0114】

なお、本態様において、導電性微粒子は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

#### 【0115】

[加熱工程]

また、本態様においては、導電性素材付着工程後に、加熱工程を更に行うことが好ましい。この加熱工程を行うことで、付着した導電性素材間にて融着が起こり、導電性素材間



の密着性を向上させると共に、導電性をも上昇させることができる。特に、導電性素材が導電性微粒子である場合、この加熱工程を経ることで、導電性微粒子が粗い状態で付着していても、互いに融着することにより、導電性微粒子間の密着性が向上するとともに、導電性微粒子間の空隙が減少するため、良好な導電性を発現することが可能となる。

ここで、加熱工程における温度としては、50℃～500℃が好ましく、更に好ましくは100℃～300℃、特に好ましくは、150℃～300℃である。

#### 【0116】

### 3-2. 第2の態様の導電性膜の形成方法

本態様は、前記表面グラフト工程と、前記金属イオン等付与工程と、前記金属微粒子析出工程と、を有することを特徴とする。

また、本態様においては、前記金属微粒子析出工程の後に、加熱工程を更に行うことが好ましい。

#### 【0117】

本態様によれば、ポリイミド基材表面に、耐熱性が高く且つ基材表面との密着性及び耐久性に優れた導電性膜（金属微粒子分散膜）を形成することができる。本態様におけるメカニズムは明確ではないが、以下のように推測される。

即ち、本態様におけるポリイミド基材表面には、極性基を有するグラフトポリマーが直接化学結合しているグラフト構造（グラフトポリマー）が形成されている。本態様においては、このような基材表面に強固に結合したグラフトポリマーに、金属イオン又は金属塩が付与され、かかる金属イオン又は金属塩中の金属イオンが還元されることで金属微粒子が析出して、グラフトパターンにこの金属微粒子が付着してなる導電性膜（金属微粒子分散膜）が形成される。このため、導電性膜がグラフトポリマーごと基材から剥離してしまうことがなく、基材表面と導電膜との密着性を向上させることができたものと考えられる。さらに、基材としてポリイミド基材を使用しているため、耐熱性の高い導電性膜の形成も可能になったものと推測される。

また、本態様においては、金属微粒子析出工程後に、加熱工程を実施することで、更なる導電性の向上を図ることができる。これは、加熱により金属微粒子同士の融着がおり、金属微粒子間の密着性が向上するとともに、金属微粒子間の空隙が減少し、均一な金属膜が形成されたためと推測される。

以下、本態様の各工程について詳細に説明する。

#### 【0118】

#### 【表面グラフト工程】

本態様における表面グラフト工程は、前述した本発明の表面グラフト形成方法に相当する工程である。表面グラフト形成方法の説明における内容が、本工程にも同様に適用される。

#### 【0119】

#### 【金属イオン等付与工程】

本工程では、上記表面グラフト工程に次いで、生成されたグラフトポリマーに、金属イオン又は金属塩を付与して、更に、その金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて、導電性膜（金属薄膜又は金属微粒子付着膜）を形成する。

#### 【0120】

本工程において、金属イオン又は金属塩を付与する方法としては、生成されたグラフトポリマーが有する極性基により、適宜、選択することができる。具体的には、（1）グラフトポリマーが酸性基を有する場合、そのグラフトポリマーに金属イオンを付着させる方法、（2）グラフトポリマーがポリビニルピロリドンなどのように金属塩に対し親和性の高い場合、そのグラフトポリマーに、金属塩又は金属塩を含有する溶液を含浸させる方法、（3）グラフトポリマーが生成された基材を、金属塩が含有する溶液、又は、金属塩が溶解した溶液に浸漬して、その親水性領域に金属イオン及び／又は金属塩を含む溶液を含浸させる方法、のいずれかの方法を、適宜、選択して用いることができる。特に、（1）の方法が、金属イオンをグラフトポリマーにイオン結合で導入できるため好ましい。

## 【0121】

### <金属イオン及び金属塩>

次に、金属イオン及び金属塩について説明する。

本態様において、金属塩としては、グラフトポリマーに付与させるために適切な溶媒に溶解した際に、金属イオンと塩基（陰イオン）に解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 $MCl_n$ 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ （Mは、n価の金属原子を表す）などが挙げられる。金属イオンとしては、上記の金属塩が解離したものを好適に用いることができる。具体例としては、例えば、Ag、Cu、Al、Ni、Co、Fe、Pdが挙げられ、導電膜としてはAg、磁性膜としてはCoが好ましく用いられる。

金属イオン又は金属塩は、1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

## 【0122】

金属イオン又は金属塩をグラフトポリマーに付与する際に、（1）グラフトポリマーが酸性基を有し、そのグラフトポリマーに金属イオンを付着させる方法を用いる場合には、上記の金属塩を微粒子状にして直接付与するか、金属塩が分散又は溶解する溶媒を用いて溶液を調製し、その溶液をグラフトポリマーが存在する基板表面に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトポリマーを有する基材を浸漬すればよい。金属イオンを含有する溶液を接触させることで、前記酸性基には、金属イオンがイオンの付着することができる。これら付着を充分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は1～50質量%の範囲であることが好ましく、10～30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、1～24時間程度であることが好ましい。

## 【0123】

金属イオン又は金属塩をグラフトポリマーに付与する際に、（2）グラフトポリマーがポリビニルピロリドンなどのように金属塩に対し親和性の高く、そのグラフトポリマーに、金属塩又は金属塩を含有する溶液を含浸させる方法を用いる場合には、上記の金属塩を微粒子状にして直接付着させる、又は金属塩が分散し得る適切な溶媒を用いて分散液を調製し、その分散液を、グラフトポリマーが存在する基材表面に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトポリマーを有する基材を浸漬すればよい。本態様で基材表面は、グラフトポリマーよりなるため、その保水性は非常に高い。その高い保水性を利用して、金属塩が分散した分散液をグラフトポリマーに含浸させることができる。分散液の含浸を充分に行なわせるという観点からは、接触させる分散液の金属塩濃度、或いは金属塩濃度は1～50質量%の範囲であることが好ましく、10～30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、1～24時間程度であることが好ましい。

## 【0124】

金属イオン又は金属塩をグラフトポリマーに付与する際に、（3）グラフトポリマーに、金属塩が含有する溶液、又は、金属塩が溶解した溶液に浸漬して、そのグラフトポリマーに金属イオン及び／又は金属塩を含む溶液を含浸させる方法を用いる場合には、上記の金属塩が分散し得る適切な溶媒を用いて分散液を調製するか、又は上記の金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含むその溶液を調製し、その分散液又は溶液を、グラフトポリマーが存在する基材表面に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトポリマーを有する基材を浸漬すればよい。かかる方法においても、上述と同様に、本態様においては、基材表面にグラフトポリマーが形成されているため、高い保水性を利用して、分散液又は溶液をグラフトポリマーが形成された領域に含浸させることができる。分散液又は溶液の含浸を充分に行なわせるという観点からは、接触させる分散液の金属塩濃度、或いは金属塩濃度は1～50質量%の範囲であることが好ましく、10～30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、1～24時間程度であることが好ましい。

## 【0125】

### 【金属微粒子析出工程】

本工程では、上記工程により付与された金属イオン又は金属塩の還元を行い、金属微粒子を析出させる。

#### 【0126】

##### 〔還元剤〕

本態様において、グラフトポリマーに付着又は含浸して存在する金属塩、或いは、金属イオンを還元し、金属（微粒子）膜を成膜するために用いられる還元剤としては、用いた金属塩化合物を還元し、金属を析出させる物性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、次亜リン酸塩、テトラヒドロホウ素酸塩、ヒドラジンなどが挙げられる。

これらの還元剤は、用いる金属塩、金属イオンとの関係で適宜選択することができるが、例えば、金属イオン、金属塩を供給する金属塩水溶液として、硝酸銀水溶液などを用いた場合にはテトラヒドロホウ素酸ナトリウムが、二塩化パラジウム水溶液を用いた場合には、ヒドラジンが、好適なものとして挙げられる。

#### 【0127】

上記還元剤の添加方法としては、例えば、グラフトポリマーが存在する基材表面に金属イオンや金属塩を付与させた後、水洗して余分な金属塩、金属イオンを除去した後、該表面を備えた基材をイオン交換水などの水中に浸漬し、そこに還元剤を添加する方法、該基材表面上に所定の濃度の還元剤水溶液を直接塗布或いは滴下する方法等が挙げられる。また、還元剤の添加量としては、金属イオンに対して、等量以上の過剰量用いるのが好ましく、10倍当量以上であることが更に好ましい。

#### 【0128】

還元剤の添加による均一で高強度の金属（微粒子）膜の存在は、表面の金属光沢により目視でも確認することができるが、透過型電子顕微鏡、或いは、AFM（原子間力顕微鏡）を用いて表面を観察することで、その構造を確認することができる。また、金属（微粒子）膜の膜厚は、常法、例えば、切断面を電子顕微鏡で観察するなどの方法により、容易に行なうことができる。

#### 【0129】

##### 〔極性基（親水性基）の種類と金属イオン又は金属塩との関係〕

生成されたグラフトポリマーが、カルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性を有する場合は、グラフトポリマーが負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する金属イオンを付着させ、その付着した金属イオンを還元させることで金属（微粒子）膜領域が形成される。

一方、得られるグラフトポリマーが特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性基を有する場合は、グラフトポリマーが正の電荷を有するようになり、ここに金属塩を含有する溶液、又は金属塩が溶解した溶液を含浸させ、その含浸させた溶液の中の金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させることで金属（微粒子）膜領域が形成される。

これらの金属イオンは、グラフトポリマーが有する極性基（親水性基）に付与し得る最大量、結合されることが耐久性の点で好ましい。

#### 【0130】

本発明で作製される導電性膜は、SEM、AFMによる表面観察、断面観察より、表面グラフト膜中にぎっしりと分散している。また、作製される金属微粒子の大きさとしては、粒径 $1\mu\text{m}\sim 1\text{nm}$ である。

#### 【0131】

##### 〔加熱工程〕

また、本態様においては、金属微粒子析出工程後に、加熱工程を更に行うことが好ましい。

加熱処理工程における加熱温度としては、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、更には $150^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、特に好ましくは $200^{\circ}\text{C}$ 程度である。加熱温度は、処理効率や基材の寸法安定性などを考慮すれば $400^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、加熱時間に関しては、10分以上が好ましく、更には30分～60分間程度が好ましい。加熱処理による作用

機構は明確ではないが、一部の近接する金属微粒子同士が互いに融着することで導電性が向上するものと考えている。

#### 【0132】

### 3-3. 第3の態様の導電性膜の形成方法

本態様は、前記表面グラフト工程と、前記無電解メッキ触媒等付与工程と、前記無電解メッキ工程と、を有することを特徴とする。

#### 【0133】

本態様によれば、ポリイミド基材表面に、耐熱性が高く且つ基材表面との密着性及び耐久性に優れた導電性膜（金属膜）を形成することができる。本態様メカニズムは明確ではないが、以下のように推測される。

即ち、本態様におけるポリイミド基材表面には、無電解メッキ触媒又はその前駆体と相互作用する官能基（即ち、極性基）を有するグラフトポリマーが直接化学結合しているグラフト構造（グラフトポリマー）が形成されている。本態様においては、このような基材表面に強固に結合したグラフトポリマーに、無電解メッキ又はその前駆体を付与し、続いて無電解メッキを行うことで、均一な導電性膜（金属薄膜）が基材表面に形成される。このため、この導電性膜は磨耗などの機械的な操作が加えられた場合であっても、グラフトポリマーごと基材から剥離してしまうことがなく、基材と導電性膜との密着性を向上させることができたものと考えられる。さらに、基材としてポリイミド基材を使用しているため、耐熱性の高い導電性膜の形成も可能になったものと推測される。

以下、本態様の各工程について、詳細に説明する。

#### 【0134】

#### 【表面グラフト工程】

本態様における表面グラフト工程は、前述した本発明の表面グラフト形成方法に相当する工程である。表面グラフト形成方法の説明における内容が、本工程にも同様に適用される。なお、本態様における「無電解メッキ触媒又はその前駆体と相互作用する官能基」は、前記表面グラフト形成方法において説明した、グラフトポリマーの有する「極性基」と同義である。

#### 【0135】

#### 【無電解メッキ触媒等付与工程】

本工程においては、上記表面グラフト工程で生成したグラフトポリマーに、無電解メッキ触媒又はその前駆体を付与する。

#### 【0136】

#### ＜無電解メッキ触媒＞

本工程において用いられる無電解メッキ触媒とは、主に0価金属であり、Pd、Ag、Cu、Ni、Al、Fe、Coなどが挙げられる。本発明においては、特に、Pd、Agがその取り扱い性の良さ、触媒能の高さから好ましい。0価金属を相互作用性領域に固定する手法としては、例えば、相互作用性領域中の上の相互作用性基と相互作用するように荷電を調節した金属コロイドを、相互作用性領域に適用する手法が用いられる。一般に、金属コロイドは、荷電を持った界面活性剤又は荷電を持った保護剤が存在する溶液中において、金属イオンを還元することにより作製することができる。金属コロイドの荷電は、ここで使用される界面活性剤又は保護剤により調節することができ、このように荷電を調節した金属コロイドを、グラフトポリマーが有する相互作用性基（極性基）と相互作用させることで、グラフトポリマーに金属コロイド（無電解メッキ触媒）を付着させることができる。

#### 【0137】

#### ＜無電解メッキ触媒前駆体＞

本工程において用いられる無電解メッキ触媒前駆体とは、化学反応により無電解メッキ触媒となりうるものであれば、特に制限なく使用することができる。主には上記無電解メッキ触媒で用いた0価金属の金属イオンが用いられる。無電解メッキ触媒前駆体である金属イオンは、還元反応により無電解メッキ触媒である0価金属になる。無電解メッキ触媒

前駆体である金属イオンは、前記（b）工程において基板へ付与した後、無電解メッキ浴への浸漬前に、別途還元反応により0価金属に変化させて無電解メッキ触媒としてもよいし、無電解メッキ触媒前駆体のまま無電解メッキ浴に浸漬し、無電解メッキ浴中の還元剤により金属（無電解メッキ触媒）に変化させてもよい。

#### 【0138】

実際には、無電解メッキ前駆体である金属イオンは、金属塩の状態でグラフトポリマーに付与する。使用される金属塩としては、適切な溶媒に溶解して金属イオンと塩基（陰イオン）とに解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 $MCl_n$ 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ （Mは、n価の金属原子を表す）などが挙げられる。金属イオンとしては、上記の金属塩が解離したものを好適に用いることができる。具体例としては、例えば、Agイオン、Cuイオン、Alイオン、Niイオン、Coイオン、Feイオン、Pdイオンが挙げられ、Agイオン、Pdイオンが触媒能の点で好ましい。

#### 【0139】

無電解メッキ触媒である金属コロイド、或いは、無電解メッキ前駆体である金属塩をグラフトポリマーに付与する方法としては、金属コロイドを適当な分散媒に分散、或いは、金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含む溶液を調製し、その溶液をグラフトポリマーが存在する基材表面に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトポリマーを有する基材を浸漬すればよい。金属イオンを含有する溶液を接触させることで、グラフトポリマーが有する相互作用性基に、イオンーイオン相互作用、又は、双極子ーイオン相互作用を利用して金属イオンを付着させること、或いは、相互作用性領域に金属イオンを含浸させることができる。このような付着又は含浸を充分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液中の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は0.01～50質量%の範囲であることが好ましく、0.1～30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、1分～24時間程度であることが好ましく、5分～1時間程度であることがより好ましい。

#### 【0140】

##### 〔無電解メッキ工程〕

本工程では、無電解メッキ触媒等付与工程より、無電解メッキ触媒等が付与された基材に対して、無電解メッキを行うことで、導電性膜（金属膜）が形成される。即ち、本工程における無電解メッキを行うことで、前記工程により得られたグラフトポリマーに高密度の導電性膜（金属膜）が形成される。形成された導電性膜（金属膜）は、優れた導電性、密着性を有する。

#### 【0141】

##### ＜無電解メッキ＞

無電解メッキとは、メッキとして析出させたい金属イオンを溶かした溶液を用いて、化学反応によって金属を析出させる操作のことをいう。

本工程における無電解メッキは、例えば、前記無電解メッキ触媒等付与工程で得られた、無電解メッキ触媒が付与された基板を、水洗して余分な無電解メッキ触媒（金属）を除去した後、無電解メッキ浴に浸漬して行なう。使用される無電解メッキ浴としては一般的に知られている無電解メッキ浴を使用することができる。

また、無電解メッキ触媒前駆体が付与された基板を、無電解メッキ触媒前駆体がグラフトポリマーに付着又は含浸した状態で無電解メッキ浴に浸漬する場合には、基板を水洗して余分な前駆体（金属塩など）を除去した後、無電解メッキ浴中へ浸漬される。この場合には、無電解メッキ浴中において、前駆体の還元とこれに引き続き無電解メッキが行われる。ここ使用される無電解メッキ浴としても、上記同様、一般的に知られている無電解メッキ浴を使用することができる。

#### 【0142】

一般的な無電解メッキ浴の組成としては、1.メッキ用の金属イオン、2.還元剤、3.金属イオンの安定性を向上させる添加剤（安定剤）が主に含まれている。このメッキ浴には、これらに加えて、メッキ浴の安定剤など公知の添加物が含まれていてもよい。

無電解メッキ浴に用いられる金属の種類としては、銅、すず、鉛、ニッケル、金、パラジウム、ロジウムが知られており、中でも、導電性の観点からは、銅、金が特に好ましい。

また、上記金属に合わせて最適な還元剤、添加物がある。例えば、銅の無電解メッキの浴は、銅塩として $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 、還元剤として $\text{HCOH}$ 、添加剤として銅イオンの安定剤であるEDTAやロッシェル塩などのキレート剤が含まれている。また、 $\text{CoNiP}$ の無電解メッキに使用されるメッキ浴には、その金属塩として硫酸コバルト、硫酸ニッケル、還元剤として次亜リン酸ナトリウム、錯化剤としてマロン酸ナトリウム、りんご酸ナトリウム、こはく酸ナトリウムが含まれている。また、パラジウムの無電解メッキ浴は、金属イオンとして $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$ 、還元剤として $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{NNH}_2$ 、安定化剤としてEDTAが含まれている。これらのメッキ浴には、上記成分以外の成分が入っていてもよい。

#### 【0143】

このようにして形成される導電性膜（金属膜）の膜厚は、メッキ浴の金属塩又は金属イオン濃度、メッキ浴への浸漬時間、或いは、メッキ浴の温度などにより制御することができるが、導電性の観点からは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、メッキ浴への浸漬時間としては、1分～3時間程度であることが好ましく、1分～1時間程度であることがより好ましい。

#### 【0144】

以上のようにして得られる導電性膜（金属膜）は、SEMによる断面観察により、表面グラフト膜中に無電解メッキ触媒やメッキ金属の微粒子がぎっしりと分散しており、更にその上に比較的大きな粒子が析出していることが確認された。界面はグラフトポリマーと微粒子とのハイブリッド状態であるため、基板（有機成分）と無機物（無電解メッキ触媒又はメッキ金属）との界面の凹凸差が $100\text{nm}$ 以下であっても密着性が良好であった。

#### 【0145】

##### 【電気メッキ工程】

本態様においては、前記無電解メッキ工程工程後、電気メッキを行う工程（電気メッキ工程）を有することもできる。本工程では、前記無電解メッキ工程における無電解メッキの後、この工程により形成された金属膜（導電性膜）を電極とし、さらに電気メッキを行うことができる。これにより基材との密着性に優れた金属膜をベースとして、そこに新たに任意の厚みをもつ金属膜を容易に形成することができる。この工程を付加することにより、金属膜を目的に応じた厚みに形成することができ、本態様により得られた導電性材料を種々の応用に適用するのに好適である。

本態様における電気メッキの方法としては、従来公知の方法を用いることができる。なお、本工程の電気メッキに用いられる金属としては、銅、クロム、鉛、ニッケル、金、銀、すず、亜鉛などが挙げられ、導電性の観点から、銅、金、銀が好ましく、銅がより好ましい。

#### 【0146】

電気メッキにより得られる金属膜の膜厚については、用途に応じて異なるものであり、メッキ浴中に含まれる金属濃度、浸漬時間、或いは、電流密度などを調整することでコントロールすることができる。なお、一般的な電気配線などに用いる場合の膜厚は、導電性の観点から、 $0.3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

#### 【0147】

##### 4. 導電性材料

本発明の導電性材料は、上記本発明の導電性膜の形成方法を適用して作製されたものであり、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材と、該基材表面に存在する重合開始部位に直接結合したグラフトポリマーと、該グラフトポリマーに付着した導電性素材と、を有してなることを特徴とする。

#### 【0148】

本発明の導電性材料はその基材表面に、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な導電性膜が形成されている。また、本発明の導電性材料は耐熱性が高いため、耐熱性が要求される各種材料に好適に適用される。例えば、F P C 基板、T A B テープ、半導体パッケージ、リジット基板回路、などに適用することができ、その応用範囲は広く、目的に応じた種々の設定が可能である。

#### 【実施例】

##### 【0149】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 【0150】

#### 【実施例1】

(ポリイミド前駆体(ポリアミック酸)の合成)

窒素下にてN-メチルピロリドン(30ml)中に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(5.75g:28.7mmol)を溶解させ室温にて約30分間攪拌した。

この溶液に3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(9.25g:28.7mmol)を0℃にて加え5時間攪拌した。反応液を再沈してポリイミド前駆体を得た。GPCによる分子量(Mw)は2.8万であった。また更に<sup>1</sup>H-NMR、FT-IRによりその構造を確認した。

##### 【0151】

(ポリイミドフィルムの作製)

上記手法で合成したポリアミック酸をDMAc(和光純薬(株)社製)に溶かし20wt%の溶液とした。ガラス基板に該溶液をロッドバー#36を用いて塗布、100℃で5分間乾燥、250℃で30分間加熱して固化させ、ガラス基板から剥がすことでポリイミド基板(厚さ15μm)を得た。

##### 【0152】

(表面グラフトポリマーの作製)

上記手法で作成したポリイミドフィルムに、下記組成からなる塗布液をロッドバー#18を用いて塗布した。なお、得られた膜の膜厚は0.8μmだった。得られた膜に1.5kW高圧水銀灯を使用し10分間露光を行った。その後得られた膜を飽和重曹水にて洗浄し、基板全体に表面グラフトポリマーを導入した。

##### 【0153】

<塗布液の組成形成>

・重合性基含有ポリマー(合成方法は下記に示す)	0.25g
・シクロヘキサノン	8.0g

##### 【0154】

<上記重合性基含有ポリマーの合成方法>

500mlの三口フラスコに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート58.6gを入れ、アセトン250mlを加え、攪拌した。ピリジン39.2g、p-メトキシフェノール0.1gを添加した後に、氷水を入れた氷浴にて冷却した。混合液温度が5℃以下になった後に、2-ブロモイソブタン酸ブロミド114.9gを滴下ロートにて3時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外してさらに3時間攪拌した。反応混合液を水750mlに投入し、1時間攪拌した。水混合液を分液ロートを用いて、酢酸エチル500mlで3回抽出した。有機層を1mol/l塩酸500ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液500ml、飽和食塩水500mlで順次洗浄した。有機層に硫酸マグネシウム100gを入れ、脱水乾燥した後、濾過した。溶媒を減圧留去し、モノマーAを120.3g得た。

##### 【0155】

次に、1000ml三口フラスコにN,N-ジメチルアセトアミド40gを入れ、窒素気流下、70℃まで加熱した。モノマーA12.58g、メタクリル酸27.52g、V-601(和光純薬製)0.921gのN,N-ジメチルアセトアミド40g溶液を、2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃まで加熱し、更に2時間攪拌した。室温ま

で、反応溶液を冷却した後、水3.5 Lに投入し、高分子化合物を析出させた。析出した高分子化合物を濾取、水で洗浄、乾燥し高分子化合物を30.5 g得た。得られた高分子化合物をポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により、重量平均分子量を測定した結果、124,000であった。

200 ml三口フラスコに得られた高分子化合物26.0 g、p-メトキシフェノール0.1 gを入れ、N,N-ジメチルアセトアミド60 g、アセトン60 gに溶解し、氷水を入れた氷浴にて冷却した。混合液温度が5℃以下になった後に、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン（DBU）60.4 gを滴下ロート用いて、1時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外してさらに8時間攪拌した。反応液を濃塩酸17 mlを溶解させた水2 Lに投入し重合性基含有ポリマーを析出させた。析出した重合性基含有ポリマーを濾取、水で洗浄、乾燥し15.6 g得た。

#### 【0156】

（無電解メッキ）

得られた基板を、硝酸パラジウム（和光純薬製）0.1質量%の水溶液に1時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、下記組成の無電解メッキ浴にて20分間無電解メッキし、金属膜（導電性膜1）を作製した。

#### 【0157】

＜無電解メッキ浴の組成＞

・OPC銅バーH	T1（奥野製薬（株）製）	6 mL
・OPC銅バーH	T2（奥野製薬（株）製）	1.2 mL
・OPC銅バーH	T3（奥野製薬（株）製）	1.0 mL
・水		83 mL

#### 【0158】

【実施例2】

実施例1で形成された金属膜を、更に、15分間電気メッキし、金属膜2を作製した。

#### 【0159】

＜電気メッキ浴の組成＞

・硫酸銅	38 g
・硫酸	95 g
・塩酸	1 mL
・銅バーグリーンPCM（メルテックス（株）製）	3 mL
・水	500 mL

#### 【0160】

【実施例3】

実施例1で作製したポリイミド基板を、アクリル酸（10wt%）及び過ヨウ素酸ナトリウム（ $\text{NaIO}_4$ 、0.01wt%）を含む水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、上記の1.5 kWの高圧水銀灯を使用し、10分間光照射した。光照射後、得られたフィルムをイオン交換水でよく洗浄し、基板全体にアクリル酸の表面グラフトポリマーを導入し、グラフト膜を作製した。

#### 【0161】

（導電性素材の付着）

下記手法により作製した導電性素材：正電荷Ag分散液中に、上記で作成したグラフト膜を浸漬し、その後、流水で表面を十分洗浄して余分なAg分散液を除去し、導電素材が付着した、導電性膜2（導電素材付着膜）を作製した。

#### 【0162】

＜導電性素材の作製方法＞

過塩素酸銀のエタノール溶液（5 mM）50 mlにビス（1,1-トリメチランモニウムデカノイルアミノエチル）ジスルフィド3 gを加え、激しく攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウム溶液（0.4 M）30 mlをゆっくり滴下してイオンを還元し、4級アンモニウムで被覆された銀粒子の分散液を得た。この銀粒子のサイズを電子顕微鏡で測定した。



ところ、平均粒径は5 nmであった。

【0163】

【実施例4】

実施例3で得られた導電素材付着膜（導電性膜2）を300℃、1時間加熱することにより導電膜（導電性膜4）を作成した。

【0164】

【実施例5】

実施例1で作製したポリイミド基板を、スチレンスルホン酸ナトリウム（10wt%）水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、上記の1.5kWの高圧水銀灯を使用し、10分間光照射した。光照射後、得られたフィルムをイオン交換水でよく洗浄し、基板全体にスチレンスルホン酸ナトリウムの表面グラフトポリマーを導入し、グラフト膜を作製した。

【0165】

（金属微粒子分散膜の形成）

上記手法で作成したグラフト膜（10cm×10cm）を硝酸銀（和光純薬製）15重量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後に100mLの蒸留水に基材を浸漬し、そこに0.2Mのテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30mL滴下することにより還元したところ、基材表面に均一な薄層Ag金属微粒子分散膜（導電性膜5）が形成された。

【0166】

【実施例6】

実施例5で得られた薄層Ag金属微粒子分散膜（導電性膜5）を300℃、15分間、加熱を行な導電膜（導電性膜6）を作製した。

【0167】

＜評価＞

1．導電性の評価

得られた導電性膜1～6の表面導電性を4探針法にて測定した。

【0168】

2．密着性試験

得られた導電性膜1～6の表面に、アルミ板（0.1mm）をエポキシ系接着剤（アラダイト、チバガイギー製）で接着し、140℃で4時間乾燥した後、JISC6481に基づき90度剥離実験を行った。

3．耐熱性試験）

得られた導電性膜1～6を、200℃、2時間加熱した後、導電性膜1～6の様子を目視で観察した。評価基準は以下の通りである。

○：金属膜のはがれがない

×：金属膜のはがれがある

【0169】

以上の結果を、下記表1に示す。

【0170】

【表 1】

	導電性膜 No.	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	密着性	耐熱性
実施例 1	導電性膜 1	1.0	0.35	○
実施例 2	導電性膜 2	0.01	0.30	○
実施例 3	導電性膜 3	15	0.52	○
実施例 4	導電性膜 4	1.1	0.50	○
実施例 5	導電性膜 5	120	0.45	○
実施例 6	導電性膜 6	15	0.43	○

## 【0171】

表1に示されるように、実施例 1～6 のいずれの導電性膜についても、基材との密着性が優れており、且つ高い耐熱性を有することが確認された。

また、実施例 4 及び 6 の結果に示されるように、本発明の第 1 及び第 2 の態様により得られた導電性膜は、加熱工程をさらにを行うことにより、導電性が向上することが確認された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリイミド基材の表面改質に有用なグラフトポリマーを、簡便な工程により生成可能な表面グラフト形成方法、及び該表面グラフト形成方法により得られた表面グラフト材料、並びに、ポリイミド基材表面に、耐熱性が高く且つ基材表面との密着性及び耐久性に優れた導電性膜を、簡便な工程により形成しうる導電性膜の形成方法、及び該導電性膜の形成方法により得られた導電性材料を提供する。

【解決手段】 重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させることを特徴とする表面グラフト形成方法、及び表面グラフト材料である。また、重合開始部位を骨格中に有するポリイミドを含む基材表面に、エネルギーを付与して、該基材表面に活性点を発生させ、該活性点を起点として該基材表面と直接結合し且つ極性基を有するグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに導電性素材等を付着させる工程と、を有することを特徴とする導電性膜の形成方法、及び該方法を適用して得られた導電性材料である。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 2 0 1

19900814

新規登録

5 0 1 2 6 6 5 4 5

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

富士写真フイルム株式会社